

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60065712 A

(43) Date of publication of application: 15 . 04 . 85

(51) Int. Cl.

C01B 33/113

// B01J 19/12

(21) Application number: 88172222

(22) Date of filing: 20 . 09 . 83

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(72) Inventor:
 HAYAMA NORIYUKI
 YUGE YOJI
 WATANABE TSUTOMU
 ISHIZAKI ARIYOSHI

(54) FORMATION OF SILICON OXIDE COATING FILM

(57) Abstract

PURPOSE: A substrate is coated with an organosilicon compound containing ultra-violet absorbing substances and sintered in an oxidative atmosphere as ultraviolet rays are irradiated to effect oxidation whereby good coating films of silicon oxide are formed at relatively low temperatures.

CONSTITUTION: A substrate is coated with an

organosilicon compound containing an ultraviolet absorbing substance such as an organotitanium compound and placed in a heating furnace, then baked in an oxidative atmosphere at about 350°C, as ultraviolet rays are irradiated to oxidize the organosilicon compound and form coating films of silicon oxide on the substrate. Thus, silicon oxide coating films used as optical interference films with high refractive index.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭60-65712

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月15日

C 01 B 33/113
B 01 J 19/127059-4G
6542-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 酸化けい素被膜の形成方法

⑮ 特 願 昭58-172222

⑯ 出 願 昭58(1983)9月20日

⑰ 発 明 者 葉 山 訓 幸 横須賀市船越町1の201の1 東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑰ 発 明 者 弓 削 洋 二 横須賀市船越町1の201の1 東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑰ 発 明 者 渡 辺 力 横須賀市船越町1の201の1 東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑰ 発 明 者 石 崎 有 義 横須賀市船越町1の201の1 東京芝浦電気株式会社横須賀工場内
⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑲ 代 理 人 弁 理 士 井 上 一 男

明 細 書

1. 発明の名称

酸化けい素被膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 紫外線吸収性物質を含む有機けい素化合物を基体に塗布し、そのうち酸化性雰囲気中において紫外線で照射しながら焼成して上記有機けい素化合物を酸化して酸化けい素からなる被膜に形成することを特徴とする酸化けい素被膜の形成方法。
- (2) 紫外線吸収性物質は有機金属化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化けい素被膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は酸化けい素被膜の形成方法の改良に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

酸化けい素被膜は安定で低屈折率でしかも膜厚を任意に形成できることにより、光学薄膜として古くから利用されている。また、近年に及び、敏

感セル用ガラス板のナトリウム蒸気防止膜として多用されるようになった。このような酸化けい素被膜の形成方法として、従来、真空蒸着法、スパッタ法、化学的气相析出法などが知られているが、これらの方法はいずれも製造装置が複雑で作業性にも問題があつた。

このような従来方法の欠点を解消するため、有機けい素化合物を基体に塗布して焼成し、有機けい素化合物を酸化して酸化けい素膜に形成する手段が開発された。この目的に使用される有機けい素化合物としてはけい素アルコキサン¹⁾配位子としてカルボン酸を用いたものが使用されることが多く、また、溶媒としては、アルコール系、セロソルブ系、カルビトール系、グリコール系、ケトン系、エステル系、芳香族などのものが塗布条件や化合物特性などに応じて選択使用される。塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、スピンナー法などがある。

この方法は装置が簡便で、作業性が良く、大面積の基体や複雑な形状の基体にも形成が容易であ

る。しかし、その反面、強固で安定な膜を得るためには、700℃以上の高温で焼成することが必要で、エネルギー的に問題があつた。

〔発明の目的〕

本発明は比較的低温で焼成できる酸化けい素被膜の形成方法を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

有機けい素化合物に紫外線吸収物質を添加して基体に塗布し、酸化性雰囲気中において紫外線を照射しながら焼成することにより、有機けい素化合物に良く紫外線を吸収させ、その光化学作用によつて比較的低温で有機けい素化合物を酸化して良好な酸化けい素被膜を形成するものである。

〔発明の実施例〕

酸化けい素薄膜と酸化チタン薄膜とを4層づつ交互重層してなる光干渉膜の形成を例にして説明する。

SiO_2 換算で10重量%のけい素を含む有機けい素化合物溶液に、 $\text{Ti} : \text{Si}$ (原子比) = 3.5 : 100の有機チタン化合物たとえばアルコヤンドを添加

で引上げ、上述の酸化けい素薄膜形成のときと同様な条件で焼成し、酸化チタン薄膜に形成した。ちなみに、この酸化チタン薄膜の膜厚は1500Åで、屈折率は2.15であつた。

そうして、以上の操作をそれぞれ4回交互に繰返すことにより8層が重層してなる光干渉膜が形成された。

この光干渉膜は基体全面にわたり、所望の光学特性を有し、その特性分布も均一であつた。ちなみに、その光学特性を図に示す。図は横軸に波長を μm の単位でとり、縦軸に光透過率および光反射率をいずれも%の単位でとつたもので曲線Ⅲ(実線で示す。)は透過率、曲線Ⅳ(破線で示す。)は反射率をそれぞれ示す。

なお、前述の実施例に対し、比較のため、有機けい素化合物に有機チタン化合物を添加することなく用い、前述と同様に光干渉膜を形成したところ、4~5層目で膜全体に剥離が生じた。この理由は酸化けい素薄膜形成に際し、有機けい素化合物の一部が充分に酸化分解しないまま残留し、

実施例60-65712(2)

めし、均一に混合した。この混合液に板状ガラス基体を浸漬し、180mm/分の速度で引上げて塗布した。ついで、100W定格高圧水銀ランプ4本を装備した紫外線炉に入れて空気雰囲気中で焼成を行なつた。この炉は紫外線強度300mW/cm²、温度350℃が得られるものである。この焼成によつて基体に塗布した有機けい素化合物は単独では2537nm以上の中波長および長波長の紫外線をほとんど吸収しないにもかかわらず、有機チタン化合物の共存によつて紫外線を良く吸収するようになり、その光化学作用によつて有機けい素化合物および有機チタン化合物の両者とも350℃という比較的低温であるにもかかわらず、完全に酸化されて少量の酸化チタンが混入した酸化けい素からなる薄膜に形成された。ちなみに、この酸化けい素薄膜の膜厚は1300Åで、屈折率は1.50であつた。

つぎに、この酸化けい素薄膜を形成した基体を TiO_2 換算で6重量%の有機チタン化合物たとえばアルコヤンドの液に浸漬し、220mm/分の速度

そのために剥離が生じたものと考えられる。これに対し、上述の実施例ではこのような剥離が生じないので、この差は有機チタン化合物の添加によつてもたらされた紫外線吸収能の差によると推定される。そこで、本発明において有機チタン化合物のように、有機けい素化合物に少量添加することにより、有機けい素化合物が良く紫外線に反応して低温でも酸化分解して良好な酸化けい素被膜を形成できるようにする物質を紫外線吸収性物質と称する。そして、有機金属化合物で紫外線吸収能を有するものは有機けい素化合物に溶解し、かつ同溶剤に溶解するので特に好都合である。

しかし、紫外線吸収性物質の添加量は多いほど有機けい素化合物の酸化分解が良くなるが、たとえばチタンの場合には得られた酸化けい素薄膜の屈折率を上昇させるので、光干渉膜として用いる場合にはおのづから添加量が制限される。他の紫外線吸収性物質にも添加量を限定する場合がある。

また、紫外線吸収性物質として有機チタンタル化

合物を使用できる。この場合、酸化タンタルは酸化チタンと比較して紫外線の吸収帯が若干低波長側へシフトしているが、それでも300nm以下の紫外線に吸収帯があるので適当な波長域の紫外線を用いればよい。また、酸化タンタルの屈折率は酸化チタンのそれより低く、酸化けい素膜への混入に適当である。また、焼成条件にもよるが、可視光透過率の向上も計り易い。そして得られた酸化けい素膜の酸化タンタル混入率がT₀:81(原子比)で5:100の場合屈折率が1.50で10:100の場合屈折率が1.53であつた。また、膜の粘着性も良好であつた。

また、液晶セル用ガラス板のナトリウム溶出防止用酸化けい素被膜の形成の場合も前述と同様にして実施できる。そうして、酸化けい素被膜の膜厚は従来技術と同様にして任意に形成できる。

また、本発明において焼成雰囲気は空気に限らず、空気または窒素などに酸素、オゾンなどを適宜添加して酸化能を調整した気体でもよい。さらに、有機けい素化合物の塗布方法は任意である。

特開昭60-65712(3)

さらに、基体の材質、形状、大小あるいはその用途については制限はない。

(発明の効果)

本発明の酸化被膜の形成方法は紫外線吸収性物質を添加した有機けい素化合物を基体に塗布し、酸化性雰囲気中において紫外線照射しながら焼成して有機けい素化合物を酸化し酸化けい素からなる被膜に形成したので、紫外線の光化学作用によつて比較的低温でも良好に有機けい素化合物を酸化分解することができ、焼成エネルギー節約に役立つ。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の酸化けい素被膜の形成方法の一例施例を適用して得られた光干渉膜の一例の光学特性を示すグラフである。

代理人 弁護士 井 上 一 男

